

УДК 539.89:536.424.1

©1993

## ФАЗОВЫЕ $p - T$ ДИАГРАММЫ ЭЛЬПАСОЛИТОВ

### $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ ( $\text{B}^{3+} = \text{Ho, Dy, Tb}$ )

М.В.Горев, И.Н.Флеров, В.Н.Воронов,  
С.В.Мисюль

Измерен сдвиг температур фазовых превращений  $T_0$  под давлением в эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Ho, Dy, Tb}$ ). Обсуждается характер зависимостей  $T_0(p)$  и влияние на них упорядочения атомов  $\text{K}^+$  и  $\text{B}^{3+}$ .

В ряду кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  со структурой эльпасолита, исследованных достаточно подробно в последнее время [1-6], реализуются как последовательные ( $\text{B}^{3+} = \text{Sc, In, Lu}$ ), так и единичные ( $\text{B}^{3+} = \text{Y, Ho, Dy, Tb}$ ) фазовые переходы (ФП). Увеличение радиуса иона  $\text{B}^{3+}$  от Sc к Lu сопровождается ростом температур последовательных ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$  и сужением температурной области стабильности тетрагональной фазы  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Линейная экстраполяция функции  $\Delta T(r_{\text{B}^{3+}})$  к  $\Delta T = 0$  свидетельствует о том, что фаза  $I4/m$  должна отсутствовать в соединениях с  $r_{\text{B}^{3+}} \gtrsim 0.88 \text{ \AA}$  [6]. Действительно, кристаллы с  $\text{B}^{3+} = \text{Y, Ho, Dy, Tb}$  ( $r_{\text{B}^{3+}} = 0.900 \div 0.923 \text{ \AA}$ ) претерпевают ФП из кубической фазы  $Fm\bar{3}m$  непосредственно в моноклинную фазу  $P2_1/n$  [1-3].

Приложение гидростатического давления к кристаллам с  $r_{\text{B}^{3+}} < 0.88 \text{ \AA}$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Sc, In, Lu}$ ) [4-6] приводит к росту температур ФП  $T_1$  ( $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ ) и  $T_2$  ( $I4/m \rightarrow P2_1/n$ ) и расширению областей стабильности тетрагональной фазы ( $dT_1/dp > dT_2/dp$ ). В [6] на основе анализа фазовых диаграмм эльпасолитов было высказано предположение, что приложение гидростатического давления к кристаллам с  $r_{\text{B}^{3+}} > 0.88 \text{ \AA}$  может привести к расщеплению триггерного ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$  на два последовательных  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ .

В настоящей работе с целью выяснения влияния гидростатического давления на ФП и возможности существования тройных точек на фазовых  $p - T$  диаграммах проведены исследования соединений  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  с  $\text{B}^{3+} = \text{Ho, Dy, Tb}$ .

### 1. Результаты исследований

Синтез соединений проводился путем сплавления безводных фторидов  $\text{RbF}$ ,  $\text{KF}$  и  $\text{B}^{3+}\text{F}_6$  в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Прозрачные, слегка окрашенные монокристаллы диаметром 9-10 и длиной 10-15 мм были выращены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах.

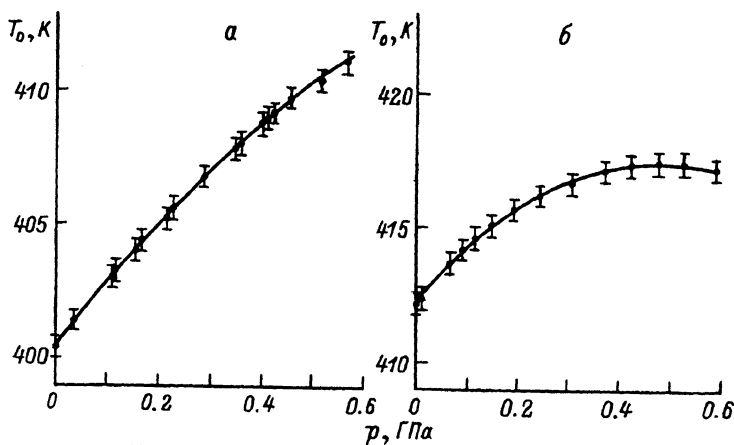


Рис. 1. Фазовые  $p-T$  диаграммы эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$  (б).

Влияние гидростатического давления (до 0.6 ГПа) на температуры ФП исследовалось методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с термопарой германий-медь. Методика измерений описана в [7].

Результаты измерений представлены на рис. 1. Фазовые диаграммы гольмиевого и тербиевого эльпасолитов подобны. Температуры ФП при  $p = 0$  равны 400.5 и 412 К соответственно для  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$  и по мере увеличения давления растут, причем явно нелинейно. Величины начальных наклонов  $(dT_0/dp)_{p=0}$  составили  $+21 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$  (Ho) и  $+23 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$  (Tb).

Измеренный ранее [8] сдвиг температуры ФП под действием гидростатического давления в  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$ -I резко отличается от  $dT_0/dp$  в  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$  не только величиной, но и знаком ( $-38 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ ). Это вынудило нас провести повторные измерения  $T_0(p)$  на кристалле другой кристаллизации  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$ -II. Как видно из рис. 2, температура ФП и величина  $dT_0/dp$  существенно меняются от образца к образцу. Отжиг при температуре  $\sim 800 \text{ К}$  в течение 5–10 ч не приводит к существенному изменению температуры ФП. Для образца  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$ -I [8]  $T_0 = 386.7 \text{ К}$ ,  $(dT_0/dp)_{p=0} = -38 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ , а для образца  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$  - II  $T_0 = 393.3 \text{ К}$ ,  $(dT_0/dp)_{p=0} \approx 0 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ . Экстраполяция в область больших  $r_{\text{B}^{3+}}$  зависимостей  $T_0(r_{\text{B}^{3+}})$  [6] и  $(dT_0/dp)_{p=0}(r_{\text{B}^{3+}})$  (рис. 3) дает для  $\text{V}^{3+} = \text{Dy}$  величины  $T_0 \approx 405 \pm 5 \text{ К}$ ,  $dT_0/dp \approx +23 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ .

Аналогичная ситуация наблюдалась и в соединении  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$ . Температуры ФП менялись от  $T_1 = 360.2$ ,  $T_2 = 356.5 \text{ К}$  на одном из образцов [6] до  $T_1 = 351.5$ ,  $T_2 = 348.6 \text{ К}$  на другом, а величины  $(dT_1/dp)_{p=0}$  и  $(dT_2/dp)_{p=0}$  менялись соответственно от  $+22$  и  $+18 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$  до  $+12$  и  $+9 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ . При этом аномалии на ДТА-кривых, связанные с ФП, становились более размытыми, что, на наш взгляд, связано с дефектностью образцов. Нарастание дефектности приводит к понижению температур ФП, уменьшению и даже изменению знака величины  $(dT_0/dp)_{p=0}$ .

## 2. Обсуждение

Характерной особенностью всех изученных в настоящей работе и в работах [5,6,9] эльпасолитов ряда  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  является нелинейность за-

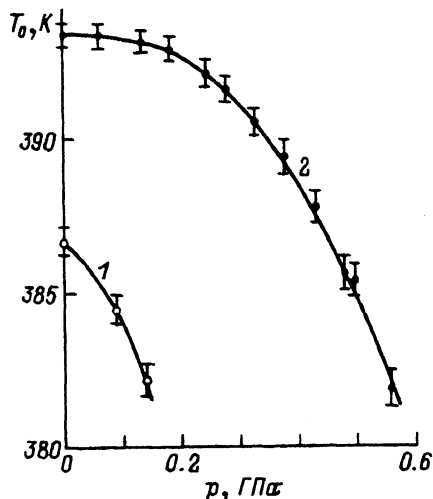


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6\text{-I}$  (1) и  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6\text{-II}$  (2).

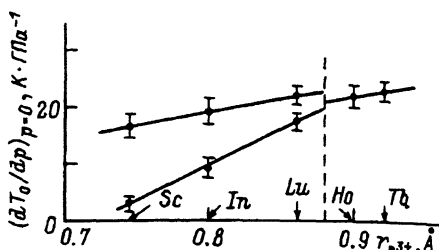


Рис. 3. Зависимость величин  $dT_1/dp$ ,  $dT_2/dp$  и  $dT_0/dp$  от радиуса иона  $\text{B}^{3+}$  в эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ .

зависимостей температур ФП от гидростатического давления. Желательно выяснить, является ли это обстоятельство изначально присущим данным системам или связано с дефектностью образцов. Рассмотрим наиболее простую микроскопическую модель ФП в эльпасолитах — модель твердых шаров [10,11].

Согласно этой модели, комплексные анионы  $\text{V}^+\text{X}_6$  и  $\text{V}^{3+}\text{X}_6$  ведут себя как твердые октаэдры, не деформируемые при переходе, а катион  $\text{A}^+$  как твердый шар свободно движется внутри полости с твердыми стенками, образованной 12 ближайшими ионами  $\text{X}^-$ . Полость остается недеформированной до тех пор, пока давление  $p_t$  на ее поверхность, обусловленное тепловым движением катиона, больше или равно сумме внешнего давления  $p$  и давления решетки  $p_L$ , стремящегося уменьшить полость и обусловленного силами когезии [10,11]. По мере понижения температуры тепловое давление уменьшается и не может более компенсировать  $p_L + p$ . Полость не может больше оставаться недеформированной. Она искажается за счет поворотов октаэдров, в результате чего симметрия решетки понижается. Поскольку симметрия искаженной фазы никак не учитывается, данная модель описывает ситуацию, когда кубическая фаза становится неустойчивой, и одинаково применима к ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  и  $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ .

Температура ФП определяется выражением [11]

$$T_0 = \frac{4\sqrt{2}}{k} R_h^2 (R_h - R_A) (p + p_L) \quad (1)$$

где  $R_h = a\sqrt{2}/4 - R_X$  — размер полости [10],  $a$  — постоянная решетки,  $R_A$  и  $R_X$  — радиусы ионов  $\text{A}^+$  и  $\text{X}^-$ ,  $k$  — постоянная Больцмана.

При приложении внешнего давления постоянная решетки уменьшается,  $a = a_0(1 - \beta p)$ , и это приводит к изменению размеров полости  $R_h$  и

решеточного давления  $p_L$ .

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{4\sqrt{2}}{k} R_h^2 (R_H - R_A) \left[ 1 + \frac{dp_L}{dp} \right] + \frac{4\sqrt{2}}{k} R_h (3R_h - 2R_A) (p + p_L) \frac{dR_h}{dp}, \quad (2)$$

$$\frac{dR_h}{dp} = \frac{dR_h}{da} \frac{da}{dp} = -\frac{\sqrt{2}}{4} a_0 \beta. \quad (3)$$

Поскольку решеточное давление можно представить как  $p_L \simeq Da^{-m}$  [10,11],

$$\frac{dp_L}{dp} = \frac{dp_L}{da} \frac{da}{dp} = m\beta p_L (1 - \beta p)^{-1} \simeq m\beta p_L. \quad (4)$$

Окончательно получаем

$$\frac{dT_0}{dp} = A_1 (1 + m\beta p_L) - A_2 \beta (p + p_L), \quad (5)$$

где

$$A_1 = \frac{4\sqrt{2}}{k} R_h^2 (R_h - R_A) > 0, \quad (6)$$

$$A_2 = \frac{2a_0}{k} R_h (3R_h - 2R_A) > 0. \quad (7)$$

Выражение (5) качественно согласуется с экспериментальными зависимостями  $T_0(p)$  (рис. 1, 2, [5,6]). Величина  $dT_0/dp$  уменьшается с ростом гидростатического давления  $p$  и может стать отрицательной при  $p > \bar{p}$

$$\bar{p} = \frac{A_1 (1 + m\beta p_L) - A_2 \beta p_L}{A_2 \beta} = \frac{(dT_0/dp)_{p=0}}{A_2 \beta}. \quad (8)$$

Оценки из (8) показывают, что величины  $\bar{p}$  для фтористых эльпасолитов меньше, чем для хлористых и бромистых. И именно поэтому в хлоридах и бромидов в исследованных диапазонах давлений ( $p \lesssim 0.6$  ГПа) нелинейность  $T_0(p)$  незаметна [7,9,12], в то время как во фтористых соединениях предельное прикладываемое давление порядка  $\bar{p}$  и функция  $T_0(p)$  явно нелинейна.

Таким образом, нелинейность  $T_0(p)$  изначально присуща данным системам и не является следствием дефектности образцов. Дефекты лишь уменьшают следующие параметры:  $T_0$ ,  $dT_0/dp$  и  $\bar{p}$ . Какого же типа дефекты (несовершенства) могут приводить к такому эффекту?

Как уже отмечалось, понижение температуры  $T_0$  сопровождается нарастанием размытия аномалии, связанной с ФП, т.е. нарастанием дефектности образца. Нестехиометрия типа  $(Rb_{1-x}K_x)_2KB^{3+}F_6$  или  $Rb_2(Rb_xK_{1-x})B^{3+}F_6$  и разупорядочение ионов  $Rb^+$  и  $K^+$  по позициям с  $CN = 6$  и  $CN = 12$   $(Rb_{1-x}K_x)_2(Rb_{2x}K_{1-2x})B^{3+}F_6$ , как следует из геометрических соображений и экспериментальных результатов по хлористым соединениям [13], приводит к росту  $T_0$  при увеличении  $x$ . Следовательно, эти эффекты не являются определяющими в нашем случае.

Кристаллы эльпасолита  $A_2B^+B^{3+}X_6$ , по-видимому, так же как и кристаллы сложных перовскитов  $AB_{1/2}B''_{1/2}O_3$  [14-16], склонны к разупорядочению ионов В, расположенных в центрах октаэдров. Степень упорядочения  $S$  зависит от условий кристаллизации, разницы зарядов и размеров ионов В:  $\Delta r_B = r_{B^+} - r_{B^{3+}}$ . Причем чем больше величина  $\Delta r_B$ , тем

Кристалл	$V$ , К/ч	$T_0$ , К	$\Delta T_{1/2}$ , К	$(dT_0/dp)_{p=0}$ , К·ГПа <sup>-1</sup>	$I_{111}/I_{200}$	$a_0$ , Å
Rb <sub>2</sub> KDyF <sub>6</sub> -I [8]		386.7		-38		9.385
Rb <sub>2</sub> KDyF <sub>6</sub> -II	~ 2	393.3	4	~ 0	11.1	9.400
Rb <sub>2</sub> KDyF <sub>6</sub> -III	~ 25	386	10		7.2	9.389
Rb <sub>2</sub> KLuF <sub>6</sub> -I [6]	~ 2	360.2	1.5	+22		
Rb <sub>2</sub> KLuF <sub>6</sub> -II	~ 5	351.5	4.5	+12		

больше степень упорядочения. Варьируя условия кристаллизации, можно получить образцы с различными значениями  $S$ . Состояние же полного упорядочения ( $S = 1$ ) практически недостижимо [15]. Кроме размытия перехода, уменьшение степени упорядочения приводит в перовскитах к существенному изменению температуры структурного перехода  $T_0$  и других свойств образца [14,15].

Проанализируем с этой точки зрения наши кристаллы. Наибольшие трудности получения упорядоченного кристалла должны были возникнуть (и возникли) в случае соединений с большим  $r_{B^{3+}}$  ( $B^{3+} = Lu, Ho, Dy, Tb$ ), когда величина  $\Delta r_B$  мала. Процесс композиционного упорядочения осуществляется через диффузию [15] и характеризуется при каждой температуре временем, необходимым для достижения равновесного состояния  $S(T)$ . Поэтому степень упорядочения, а следовательно, и другие свойства образцов должны существенно зависеть от условий кристаллизации. В таблице представлены следующие характеристики некоторых из исследованных образцов: скорость охлаждения при кристаллизации  $V$ ,  $T_0$ , размытие аномалии на ДТА-кривых  $\Delta T_{1/2}$ , характеризующее шириной пика на его полувисоте, величина  $(dT_0/dp)_{p=0}$ , отношение интегральных интенсивностей рентгеновских рефлексов (111) и (200), которое, согласно [14-16], может служить мерой степени упорядочения ионов  $K^+$  и  $B^{3+}$  —  $S^2 \sim (I_{111}/I_{200})$ , а также параметр решетки  $a_0$ .

Как видно из таблицы, действительно диспрозиевые образцы характеризуются различной степенью упорядочения, причем уменьшение  $S$  приводит к понижению температуры перехода, уменьшению параметра ячейки и росту величины  $\Delta T_{1/2}$ . Если теперь вернуться снова к выводам, следующим из рассмотрения модели твердых шаров, то оказывается, что уменьшение величины  $R_h$ , связанное с уменьшением параметра ячейки и изменением положения иона фтора на ребре ячейки при разупорядочении, приводит в основном к уменьшению величины  $A_1$  (6) и, следовательно, к понижению температуры перехода  $T_0$  (1), уменьшению и даже смене знака  $(dT_0/dp)_{p=0}$  (5) и к более низким значениям  $\tilde{p}$  (8). Все это и наблюдалось в эксперименте в случае Rb<sub>2</sub>KDyF<sub>6</sub> и Rb<sub>2</sub>KLuF<sub>6</sub>.

Таким образом, в исследованных эльпасолитах гидростатическое давление приводит к росту температуры ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ , причем с увеличением давления величина  $dT_0/dp$  уменьшается и выше некоторого давления  $\tilde{p}$  становится отрицательной. Некоторая нестабильность величин  $T_0$ ,  $(dT_0/dp)_{p=0}$  и  $\tilde{p}$  от образца к образцу связана с различной степенью упорядочения ионов  $K^+$  и  $B^{3+}$  в решетке из-за различий условий кристаллизации.

Тройные точки в соединениях  $Rb_2KB^{3+}F_6$  с  $B^{3+} = \text{Ho, Dy, Tb}$  не наблюдались. И это связано, по-видимому, с тем, что для них давление в тройной точке  $p^*$  больше, чем предельное, достигаемое в наших экспериментах ( $\sim 0.6$  ГПа). Как показывают грубые оценки [6], для этих кристаллов ожидается  $p^* \gtrsim 1$  ГПа. Наблюдение тройных точек в пределах  $p = 0 \div 0.6$  ГПа возможно в соединениях с  $B^{3+} = \text{Er}$  ( $r_{B^{3+}} = 0.89 \text{ \AA}$ ,  $p^* \sim 0.6$  ГПа) и  $B^{3+} = \text{Tm}$  ( $r_{B^{3+}} = 0.88 \text{ \AA}$ ,  $p^* \sim 0$  ГПа). Но следует учесть, что значения величин  $dT_1/dp$  и  $dT_2/dp$  вблизи тройной точки очень близки ([6], рис. 3) и разница между температурами ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$  очень мала  $\Delta T \simeq 3 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  ( $p - p^*$ ) и при  $p \sim 0.6$  ГПа составляет  $\Delta T \lesssim 1 \div 2 \text{ K}$ . Поэтому очень трудно зафиксировать переход  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ , сопровождающийся небольшим изменением энтропии, на фоне большой аномалии ДТА, связанной с ФП первого рода  $I4/m \rightarrow P2_1/n$ .

### Список литературы

- [1] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J.-P., Couzi M. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 98 (a). N 1. P. 417-422.
- [2] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 98 (a). N 1. P. 423-432.
- [3] Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2945-2947.
- [4] Flerov I.N., Tressaud A., Aleksandrov K.S., Couzi M., Gorev M.V., Grannec J., Melnikova S.V., Shaminade J.P., Misyul S.V., Voronov V.N. // Ferroelectrics. 1991. V. 124. N 1-4. P. 309-314.
- [5] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2185-2195.
- [6] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П., Рабардель Л., Генгар Х. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3493-3500.
- [7] Горев М.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 566-568.
- [8] Горев М.В., Флеров И.Н., Искорнев И.М., Воронов В.Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1285-1289.
- [9] Горев М.В., Флеров И.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614-2618.
- [10] Krupski M. // Phys. Stat. Sol. 1983. V. 78 (a). N 2. P. 751-758.
- [11] Krupski M. // Phys. Stat. Sol. 1989. V. 116 (a). N 2. P. 657-668.
- [12] Горев М.В., Усачев А.Е., Флеров И.Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 733-736.
- [13] Benachenhou F., Mairesse G., Nowogrocki G., Thomas D. // J. Solid State Chem. 1986. V. 65. N 1. P. 13-26.
- [14] Groves P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. N 26. P. 5103-5120.
- [15] Bokov A.A., Rayevsky I.P. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 125-133.
- [16] Stenger C.G.F., Burggraaf A.J. // Phys. Stat. Sol. 1980. V. 61 (a). N 1. P. 275-285.

Институт физики  
им. Л.В.Киренского  
СО РАН  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
3 декабря 1992 г.